anno V - N° 4 - LUGLIO/AGOSTO 2021

La Chimica e l'Industria online

Organo Ufficiale della Società Chimica Italiana

2021 4

RIVOLUZIONE VERDE E TRANSIZIONE ECOLOGICA: IL RUOLO DELLA RICERCA CHIMICA

ISSN 2283-544X

HERAtech

Un brevetto innovativo per i Laboratori HERAtech

I Laboratori Heratech, società del Gruppo Hera che si occupa di gestire lavori richiesti da clienti per servizi a rete, della progettazione e realizzazione di impianti e reti e di attività tecniche a elevata specializzazione, hanno recentemente brevettato un nuovo **“metodo per il controllo e gestione di analizzatori in continuo e del relativo flusso di dati rilevati ai fini di laboratorio”** ed è riferito alle modalità con cui si gestisce e si controlla un analizzatore on-line per refertare i risultati.

Per saperne di più

Alessandro Abbotto, Silvia Bordiga

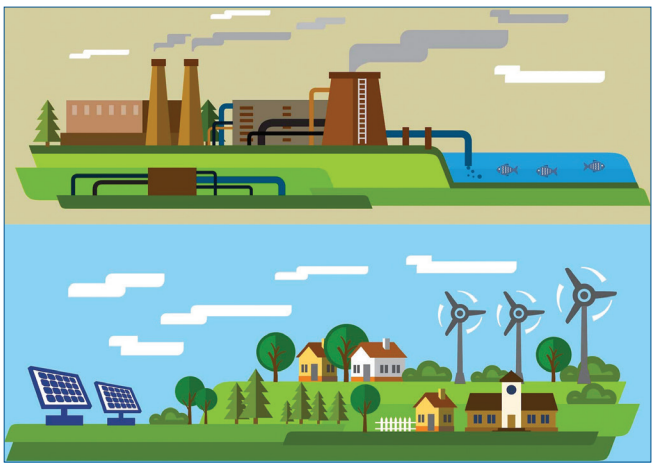
RIVOLUZIONE VERDE E TRANSIZIONE ECOLOGICA: IL RUOLO DELLA RICERCA CHIMICA

L'Europa, e più in generale l'intero mondo, post-COVID non sarà più come prima. Cambieremo le nostre abitudini, il nostro modo di svolgere le attività, il modo con cui viaggeremo. Ma, soprattutto, cambierà il mondo scientifico e tecnologico, con particolare riferimento alla transizione energetica. Da qui al 2050 l'Energia cambierà il suo volto, dentro e fuori dall'Europa.

Negli ultimi anni in campo energetico e ambientale in ambito internazionale sono state fissate fondamentali pietre miliari. Nel settembre 2015 l'ONU ha elaborato l'Agenda 2030, con i suoi 17 obiettivi per lo sviluppo sostenibile. Nel dicembre dello stesso anno a Parigi i Capi di Stato hanno raggiunto l'accordo universale sul clima COP21. A fine 2019 la Commissione Europea, guidata da Ursula von der Leyen, ha varato il Green Deal Europeo, l'ambizioso piano d'azione per contrastare i cambiamenti climatici e il degrado ambientale. Passaggi chiave del piano saranno l'azzeramento delle emissioni nette di emissioni di gas ad effetto serra entro il 2050, la crescita economica nel controllo delle risorse disponibili, il rispetto delle persone e dei luoghi. L'Europa sarà il primo continente a neutralità climatica al mondo. Per raggiungere questo obiettivo le azioni implicheranno la decarbonizzazione dell'intero settore energetico.

Nell'ambito del Green Deal, la Commissione ha proposto, nel settembre 2020, l'obiettivo di ridurre entro il 2030 le emissioni di almeno il 55% rispetto al 1990, allo stesso tempo portando ad almeno il 32% il contributo delle energie rinnovabili e ad almeno il 32,5% il miglioramento in efficienza energetica.

Per riparare i danni economici e sociali causati dalla pandemia COVID-19, l'Europa ha messo in campo un pacchetto senza precedenti che, tra piano *Next Generation EU* e variazioni di bilancio, stanzierà nel periodo 2021-27 un totale di 1824 miliardi di euro. Di questi un contributo di quasi 400 miliardi di euro verrà dedicato espressamente ai target ambientali sopra riportati, di cui la transizione energetica sarà il fulcro principale. L'International Renewable Energy Agency (IRENA) prevede che nel mondo, da



qui al 2050, saranno creati oltre 30 milioni di nuovi posti di lavoro legati direttamente alla transizione energetica.
In Italia nel corso del 2021 è stato sviluppato il Piano nazionale di ripresa e resilienza (PNRR) da 191 miliardi di euro (oltre a 13 miliardi per il programma REACT EU e 31 miliardi di Fondo Complementare, per un totale di 235 miliardi di euro), il programma di investimenti che il nostro Paese ha elaborato e presentato alla Commissione Europea nell'ambito del *Next Generation EU*, di cui il 40% sarà dedicato alla transizione ecologica. In particolare, a Missione 2 (Rivoluzione verde e transizione ecologica), Missione 3 (Infrastrutture per una mobilità sostenibile) e Missione 4 (Istruzione e Ricerca) il PNRR ha dedicato circa 135 miliardi di euro. Il Ministro della Transizione ecologica, prof. Roberto Cingolani, ha delineato le principali linee programmatiche del piano, che vedono il ruolo chiave di fotovoltaico, eolico, idrogeno e batterie. L'obiettivo è quello di supportare la crescita delle tecnologie abilitanti e creare una *supply chain* italiana in grado di preparare l'industria alle nuove sfide energetiche e creare posti di lavoro. L'obiettivo nel medio termine (2030) è di arrivare ad una quota del 72% di contributo da fonti rinnovabili nella produzione di elettricità per poi giungere, al 2050, alla neutralità climatica.

Le principali tematiche legate alla transizione energetica che cambierà il volto del mondo nei prossimi trent'anni anni verranno affrontate in questo numero e in uno successivo dal punto di vista della ricerca e sviluppo chimico:
- produzione, stoccaggio, distribuzione e utilizzo di idrogeno;
- valorizzazione della CO_2 come risorsa e materia prima per prodotti a base di carbonio e combustibili sostenibili;
- utilizzo di biomasse e produzione di bio-combustibili;
- fotovoltaico.

L'importante tema delle batterie non viene qui incluso perché già presentato in un precedente numero de **La Chimica e l'Industria** dedicato al Premio Nobel per la Chimica 2019 sullo sviluppo delle batterie a ioni litio.

ACHEMA2022

GET READY FOR THE UNEXPECTED

INSPIRING SUSTAINABLE CONNECTIONS

#ACHEMA22

4 – 8 April 2022

Frankfurt, Germany

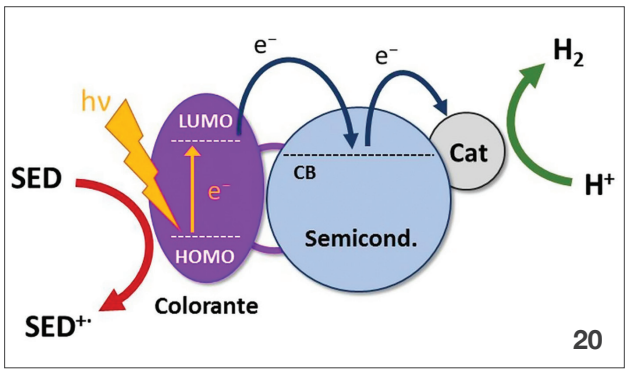
www.achema.de

World Forum and Leading Show for the Process Industries

ACHEMA is the global hotspot for industry experts, decisionmakers and solution providers. Experience unseen technology, collaborate cross-industry and connect yourself worldwide to make an impact.

Are you ready?
Join now as speaker or exhibitor!

SOMMARIO



EDITORIALE

3 **RIVOLUZIONE VERDE E TRANSIZIONE ECOLOGICA: IL RUOLO DELLA RICERCA CHIMICA**
Alessandro Abbotto, Silvia Bordiga

FOCUS SULL'INDUSTRIA CHIMICA

9 **LA LIQUEFAZIONE IDROTERMALE PER PRODURRE BIO-OLIO DA RIFIUTI ORGANICI**
Ferruccio Trifirò

CHIMICA & ENERGIA

12 **LOHCs (LIQUID ORGANIC HYDROGEN CARRIERS) COME FONTE SICURA DI IDROGENO PER PROCESSI DI VALORIZZAZIONE DELLA BIOMASSA**
Luigi Vaccaro, Assunta Marrocchi

20 **FOTOSINTESI ARTIFICIALE CON COLORANTI ORGANICI PER LA PRODUZIONE SOSTENIBILE DI COMBUSTIBILI**
Norberto Manfredi, Lorenzo Zani, Alessandro Abbotto, Alessandro Mordini

27 **LA VIA DELL'IDROGENO: DALLA PRODUZIONE ALL'USO**
Erika Michela Dematteis, Marcello Baricco

34 **ECONOMIA CIRCOLARE E CARBURANTI RINNOVABILI**
Carlo Perego, Daniele Bianchi, Paolo Pollesel

46 **NUOVI ORIENTAMENTI PER LA SINTESI DELL'AMMONIACA IN CONDIZIONI BLANDE**
Ilenia Rossetti, Federico Bella

52 **PIROGASSIFICAZIONE DI BIOMASSE PER PRODURRE ENERGIA**
Ferruccio Trifirò, Massimiliano Livi

CHIMICA & NOI

56 **PRODURRE E CONSERVARE ENERGIA SOLARE: A CHE PUNTO SIAMO E DOVE STIAMO ANDANDO**
Lucia Fagiolari

RIVISITANDO

62 **LA RINASCITA DEL FLUORO**
Francesco Neve

PAGINE DI STORIA

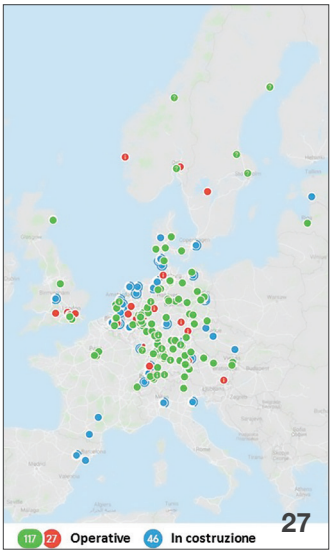
70 **BRINDISI DA NOBEL**
Marco Taddia

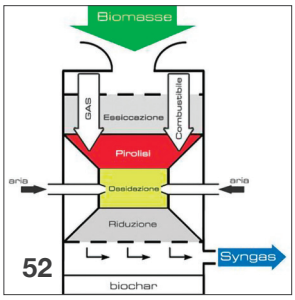
DALLA LETTERATURA

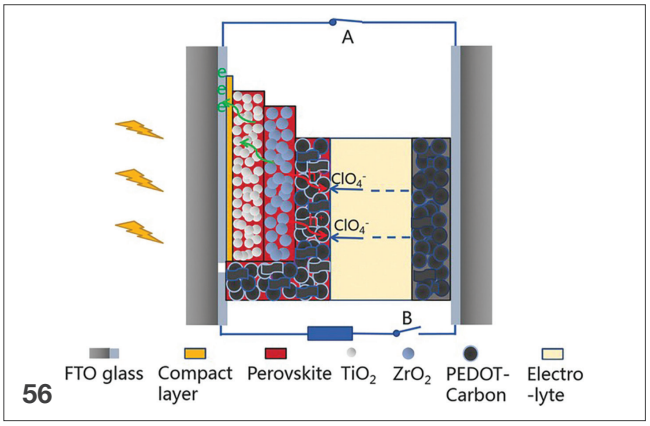
72 a cura di Silvia Cauteruccio e Monica Civera

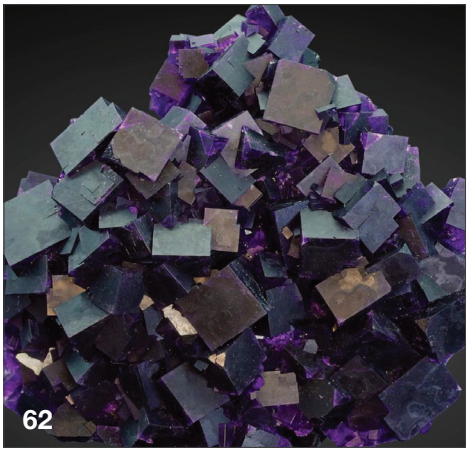
AIDIC

74 **TRANSIZIONE ENERGETICA: MOBILITÀ AD IDROGENO**
Giacomo Rispoli









La Chimica e l'Industria online
Organo Ufficiale della Società Chimica Italiana

DIRETTORE RESPONSABILE
Ferruccio Trifirò

VICE-DIRETTORI
Matteo Guidotti, Mario Marchionna

REDAZIONE SCIENTIFICA
Anna Simonini
Piazzale R. Morandi, 2 - 20121 Milano - tel. +39 345 0478088
anna.simonini@soc.chim.it

COMITATO DI REDAZIONE
Alessandro Abbotto, Catia Arbizzani, Silvia Bordiga, Marta Da Pian, Martino Di Serio, Enrica Gianotti, Matteo Guidotti, Mario Marchionna, Maria Menichincheri, Oreste Piccolo, Anna Simonini, Marco Taddia, Ferruccio Trifirò

COMITATO SCIENTIFICO
Michael Assfalg, Paolo Caliceti, Luigi Campanella, Sergio Carrà, Silvia Colombo, Valeria D'Auria, Vito Di Noto, Salvatore Failla, Gianluca Giorgi, Gaetano Guerra, Alceo Macchioni, Antonio Marcomini, Giovanni Marletta, Maria Cristina Menziani, Claudio Minero, Raffaele Riccio, Gianluca Sbardella, Margherita Venturi

HANNO COLLABORATO
Silvia Cauteruccio, Monica Civera, Claudio Della Volpe

PROGETTO GRAFICO E IMPAGINAZIONE
Sara Moscardini

CONCESSIONARIA DI PUBBLICITÀ
Agicom Srl
Viale Caduti in Guerra, 28 - Castelnuovo di Porto (Roma)
Tel. +39 06 9078285, fax +39 06 9079256
agicom@agicom.it
Skype: agicom.advertising

EDITORE
PAS-SCI Srl
Roma

Reg. Tribunale di Milano n. 134 del 11/04/2017
ISSN 2283-544X

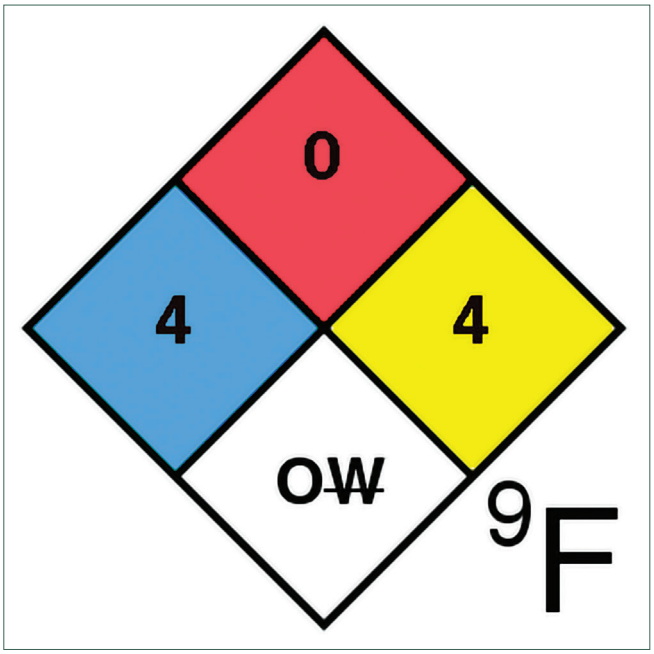
http://www.soc.chim.it/riviste/chimica_industria/catalogo

DOI: http://dx.medra.org/10.17374/CI.2021.103.4.62

Francesco Neve
Dipartimento di Chimica e Tecnologie Chimiche
Università della Calabria
f.neve@unical.it

LA RINASCITA DEL FLUORO

Il rinnovato interesse nei confronti del fluoro elementare testimonia l'importanza di questo singolare elemento la cui conoscenza è fondamentale sia da un punto di vista pratico che teorico. Studi recenti hanno contribuito a fare luce su aspetti finora rimasti irrisolti, inclusa la sua esistenza in natura come gas.



Grado di rischio del fluoro
secondo lo standard NFPA 704

Il fluoro è un elemento a dir poco singolare, il più ingovernabile tra quelli stabili. La storia dell'elemento è una lunga teoria di corrosioni e ustioni, di reazioni esplosive e avvelenamenti (dovuti soprattutto all'inalazione di HF gassoso) di alcuni tra i più valenti chimici e fisici - da Scheele a Gay-Lussac, da Lavoisier a Davy, da Ampere a Thenard, ai fratelli Knox e a molti altri ancora - che si sono misurati con la sua preparazione nel corso di più di due secoli di tentativi, alcuni dei quali culminati tragicamente per gli sfortunati ricercatori **[1]** (Tab. 1). Con la sola eccezione dei due gas nobili più leggeri (He e Ne), il fluoro è l'elemento con l'energia di

1556	G. Agricola menziona la fluorite (dal latino *fluere*) nel trattato *De Re Metallica*
	XIX secolo - la scoperta
1812	A.-M. Ampere suggerisce il nome *fluoro* per il gas ma poi sceglie *ftoro* (da φθορά, distruzione)
1813	H. Davy assegna il nome fluoro (*fluorine*) all'elemento senza riuscire a prepararlo
1855	E. Fremy prepara elettroliticamente F_2 da CaF_2 ma non riesce a isolarlo
1869	G. Gore prepara elettroliticamente fluoro gassoso che si combina esplosivamente con H_2
1886	H. Moissan prepara l'elemento mediante elettrolisi di HF-KF e isola F_2
	XX secolo - produzione e impiego
1906	Premio Nobel per la Chimica a H. Moissan
1928	Primo brevetto per la sintesi del Freon 12
1934	Sintesi elettrolitica di F_2 a temperatura ambiente con elettrolita di supporto
1938	Sintesi del Teflon
1940	Produzione industriale di F_2 per l'arricchimento dell'uranio
1941	Sviluppo del processo Fowler (produzione di fluorocarburi)
1964	Prima determinazione strutturale (raggi X) di β-F_2 su cristallo singolo
1968	Prima determinazione strutturale (raggi X) di α-F_2 da polveri
1986	Prima e unica sintesi chimica di F_2
	XXI secolo - la riscoperta
2012	La presenza di F_2 nel minerale *antozonite* è dimostrata mediante NMR MAS
2019	Diffrazione di neutroni su polveri di α-F_2 e β-F_2
2021	Sintesi elettrolitica di F_2 a T ambiente in cella a singolo compartimento

Tab. 1 - Breve timeline del fluoro elementare

ionizzazione più grande, il secondo più elettronegativo dopo il Ne **[2]**, certamente il più reattivo tra tutti formando legami con qualsiasi altro elemento (tranne con He e Ne), spesso in maniera violenta a causa delle sue reazioni fortemente esotermiche. Elemento tra i più piccoli della tavola periodica (il suo raggio atomico calcolato e sperimentale è molto vicino a quello dell'idrogeno **[3-5]**), il legame nella sua forma elementare F_2 è tra i più deboli (36,9 kcal mol^{-1} **[6]**) tra quelli conosciuti. E proprio quest'ultima caratteristica molecolare è una delle chiavi di lettura più appropriate per spiegarne la straordinaria *vis* reattiva **[7]**.

Sintesi di F_2

Il fluoro è il tredicesimo elemento più abbondante della crosta terrestre **[8]**, ma solo poco più di una decina di composti organici naturali contenenti fluoro sono stati censiti (in maggioranza derivati dell'acido fluoroacetico). Il fluoro naturale è, dunque, essenzialmente inorganico e il minerale fluorite (CaF_2) ne è attualmente la fonte primaria. Gran parte del fluoro lavorato viene trasformato in HF (sia anidro che idrato), che, a sua volta, serve anche per preparare F_2. E mentre gran parte del fluoro elementare è assorbito dal settore nucleare per la produzione di UF_6 (70-80% di quello prodotto negli USA) o di altre specialità come SF_6 per quello elettronico, buona parte di HF (50-60%) trova impiego nel settore dei fluorocarburi e clorofluorocarburi, preparati in forma molecolare o polimerica (come il PTFE o Teflon) già a partire dalla prima sintesi di CCl_2F_2 (Freon-12 o CFC-12) nel 1928.

Oltre allo sviluppo di derivati organofluorurati per gli usi più svariati (da quello militare dei gas nervini agli organofosfati impiegati in agricoltura ai ritardanti di fiamma ecc.), l'introduzione di singoli atomi di fluoro nella struttura di sostanze organiche (quasi sempre sotto forma di legami C-F) è diventata una pratica così diffusa da assumere un'importanza strategica sia per ragioni industriali ma anche ambientali e di salute pubblica a causa della loro dispersione e della loro eccezionale persistenza nell'ambiente **[9, 10]**. Si stima, infatti, che più del 25% delle specialità farmaceutiche circolanti (e più del 35% di quelle utilizzate in agricoltura) contenga almeno un atomo di fluoro **[11]**, incluso

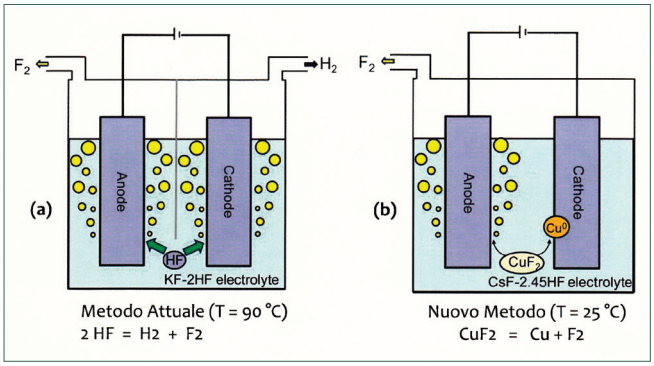


Fig. 1 - Celle elettrolitiche per la produzione di F_2 gassoso: a) schema di cella a due compartimenti (metodo attuale); b) cella a singolo compartimento (metodo proposto). Adattamento da [16]

il Desametasone (un comune cortisonico), l'unico farmaco che ha mostrato di ridurre la mortalità da Covid-19 **[12]**.

Questo ampio e pervasivo uso di derivati fluorurati nel tempo ha aumentato enormemente la richiesta di fluoro molecolare e di agenti fluoruranti (che spesso richiedono F_2 per la loro sintesi). All'inizio il fluoro molecolare era l'unico reagente disponibile (soprattutto per la fluorurazione elettrofilica), ma a causa della sua mancanza di selettività, dell'eccessiva reattività e dell'elevata tossicità, la ricerca di procedure di mitigazione ha portato a sviluppare metodiche che hanno permesso di condurre fluorurazioni quasi di routine sia mediante F_2 che mediante altri agenti fluoruranti. In particolare, due metodi di mitigazione di F_2 sono diventati accessibili a partire dai primi anni Sessanta. Il primo consiste nell'utilizzo di soluzioni diluite di F_2 (5-20%) in azoto molecolare o Ar (con i quali non reagisce se non in condizioni estreme). L'altro metodo è invece quello di utilizzare come sostituto più blando il suo derivato XeF_2 **[13]**, un solido incolore che può essere manipolato all'aria, può sublimare facilmente, ma che rimane una sostanza altamente reattiva. Fattore ancora più interessante, il difluoruro di xenon può reagire in contenitori di vetro e forma soluzioni acquose abbastanza stabili purché in assenza di basi. Come agente fluorurante XeF_2 fornisce fluoruri in maniera spesso selettiva con eliminazione dell'innocuo Xe gassoso **[14]**.

Il fluoro è generalmente preparato facendo passare una corrente elettrica in un fluoruro fuso. In particolare, nonostante gli enormi sforzi fatti per mi-

gliorarne la preparazione industriale, la produzione di F_2 è ancora sostanzialmente ferma all'elettrolisi di HF anidro (con KF come elettrolita di supporto) operata con il metodo di Henri Moissan **[15]**, il suo scopritore nel 1886 e premio Nobel per la Chimica nel 1906 **[16]**. Miglioramenti sono stati ottenuti nella ricerca del mezzo elettrolitico più adeguato e dell'apparato più adatto sia per ottimizzare la temperatura di esercizio (rispetto all'originale -23 °C), che la natura dell'anodo, nonché la sicurezza complessiva del processo. Quest'ultimo aspetto è stato migliorato intervenendo sia nella scelta del materiale per l'anodo che sulla configurazione della cella elettrolitica per separare completamente i due gas F_2 e H_2 che si svolgono rispettivamente all'anodo e al catodo (reazione 1). In pratica, il metodo industriale attuale utilizza il sale fuso KF-2HF a 90 °C in condizioni di pressione di dissociazione controllata di HF (Fig. 1a) con catodo metallico (generalmente acciaio), anodo di carbonio non grafitico, e separatori di Monel (una lega di Ni):

$$\begin{array}{ll} \text{Catodo:} & 2\,H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \\ \text{Anodo:} & 2\,F^- \rightarrow F_2 + 2e^- \\ \text{Totale:} & 2\,HF \rightarrow H_2 + F_2 \end{array} \qquad (1)$$

Recentemente, ricercatori giapponesi **[17]** hanno riportato in auge (e migliorato) un metodo comparso nella letteratura già nel 1934, ma che da allora non ha un avuto alcun seguito effettivo probabilmente a causa dell'elevato costo del fluoruro di cesio presente nell'elettrolita CsF-nHF (n = 1-2) utilizzato come sale fuso per la produzione di fluoro gassoso a temperature comprese tra 19 e 100 °C **[18]**. Quando il fluoruro CuF_2 era sciolto in piccola percentuale nell'elettrolita fuso CsF-nHF, all'anodo si svolgeva F_2 e al catodo si depositava Cu metallico secondo la reazione 2:

$$\begin{array}{ll} \text{Catodo:} & Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu \\ \text{Anodo:} & 2\,F^- \rightarrow F_2 + 2e^- \\ \text{Totale:} & CuF_2 \rightarrow Cu + F_2 \end{array} \qquad (2)$$

Per essere certi di poter operare a temperatura ambiente è stata adesso selezionata una composizione di sale fuso (CsF-2,45HF) più appropriata. Come già suggerito nello studio più vecchio, la scelta del fluoruro metallico è caduta su CuF_2, ma solo dopo aver testato anche il comportamento di FeF_3 nelle medesime condizioni e aver scartato altri fluoruri metallici come AgF e FeF_2 a causa della loro limitata solubilità nel mezzo elettrolitico. Nel caso di FeF_3, oltre alla riduzione del metallo è stata osservata, infatti, una concomitante e indesiderata riduzione catodica dell'idrogeno **[17]**.
Le modifiche proposte dai ricercatori giapponesi rispetto al metodo attualmente utilizzato sono tante e vanno tutte nella direzione di rendere disponibile un metodo più sicuro (non viene prodotto idrogeno che potrebbe reagire violentemente con il fluoro), più semplice in termini di apparato (un solo compartimento come mostrato in Fig. 1b) e più maneggevole da gestire (nessun controllo della temperatura), anche se rimangono tutti gli altri problemi di sicurezza. Un metodo con queste caratteristiche potrebbe permettere di venire incontro alla crescente domanda di generazione *in situ* (e su richiesta) di quantità di F_2 relativamente piccole sia in ambito industriale che nella ricerca accademica. Infatti, per ragioni di sicurezza legate alla sua estrema reattività, il fluoro dovrebbe essere preparato vicino al luogo di utilizzo e trasportato solo in caso di necessità (trasporto che, nel caso di gas puro, avviene di norma sotto forma di gas compresso a una pressione non superiore a 30 bar in contenitori di acciaio inossidabile o in forma liquida raffreddata mediante aria liquida).
Un accresciuto interesse per la produzione di fluoro elementare (un mercato che globalmente dovrebbe raggiungere 1,1 miliardi di dollari nel 2027) è oggi motivato anche dalla pressante necessità di sostituire gas fluorurati con un elevato potenziale di riscaldamento globale (GWP). L'uso del fluoro gassoso (con GWP pari a zero) può ridurre il rischio di emissioni indesiderate di potenti gas serra **[19]** come il trifluoruro di azoto (NF_3, GWP 16100) e l'esafluoruro di zolfo (SF_6, GWP 23500), gas che vengono pesantemente utilizzati nella produzione di semiconduttori, schermi piatti TFT-LCD e pannelli solari a film sottile. Già oggi miscele gassose F_2/N_2 o $F_2/N_2/Ar$ sono utilizzate a questo scopo.
A conclusione di questa sezione dedicata ai metodi di sintesi, non possiamo non citare l'unica sintesi chimica di F_2 finora riportata. Ottenuta nel 1986

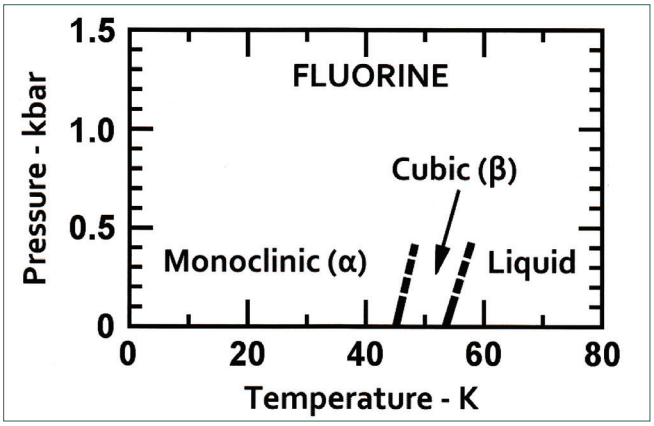


Fig. 2 - Diagramma di fase di F_2 a bassa temperatura

da Karl Christe, un ricercatore dell'azienda americana aerospaziale Rocketdyne, esattamente 100 anni dopo quella di Moissan **[20]**, questa sintesi ha rappresentato una sfida all'idea corrente che la riteneva impossibile. La reazione sfrutta l'elevata instabilità termodinamica di fluoruri metallici in alto stato di ossidazione come NiF_4, CuF_4 o MnF_4. Fluoruri di questo tipo devono essere prima stabilizzati attraverso la formazione di anioni $[MF_6]^{2-}$, successivamente fatti reagire con un acido di Lewis più forte (come SbF_5). Se instabile, il fluoruro così riformato decomporrà a un fluoruro con numero di ossidazione più basso (MF_3 o MF_2) liberando fluoro gassoso. Nel suo studio Christe ha utilizzato il sale K_2MnF_6 e SbF_5 nella reazione totale (3) per ottenere fluoro puro a 150 °C in un reattore di acciaio inox passivato con Teflon:

$$K_2MnF_6 + 2SbF_5 \rightarrow 2KSbF_6 + MnF_3 + 1/2F_2 \qquad (3)$$

Il gas prodotto fu riconosciuto dal suo caratteristico odore e dalla reazione con Hg che produce HgF_2, un metodo già ampiamente noto nel XIX secolo.

La struttura di F_2

Fino al 1964 il fluoro era l'unico elemento stabile della tavola periodica di cui non era nota la struttura cristallina **[21, 22]** e non soltanto perché cristallizza al di sotto di 53,5 K (-219 °C), formando una prima fase solida cubica (β-F_2) di colore giallo che esiste in un breve intervallo di temperatura e si trasforma in una fase monoclina (α-F_2) bianca a una temperatura più bassa di 45,6 K (Fig. 2). La straordinaria reattività dell'elemento anche nella sua fase solida, è stato un problema che ha pesantemente funestato la seconda determinazione strutturale mediante diffrazione di raggi X dell'elemento nel 1968 **[23]**.

La prima fase ad essere caratterizzata dal gruppo di Lipscomb ad Harvard è stata β-F_2, la cui struttura è risultata pressoché identica a quella di γ-O_2. Lo studio - effettuato mediante diffrazione di raggi X a 50 K su un cristallo singolo cresciuto dalla fase liquida direttamente nel bulbo di un capillare di vetro (!) - portò i ricercatori ad assegnare la struttura al gruppo spaziale cubico *Pm3n*, nonostante il bassissimo numero di riflessioni (28 quelle utilizzate) e l'elevato disordine termico della molecola. Date queste premesse, la distanza F-F fu fissata a 141,8 pm nel modello scelto per l'affinamento finale.

La caratterizzazione della seconda fase cristallina di F_2 (monoclina α-F_2) fu ancora più problematica se consideriamo la difficoltà di ottenere cristalli singoli e la reazione esplosiva del campione solido di F_2 con il rame metallico del portacampione **[23]**. Anche la determinazione di α-F_2 fu affetta da consistenti problemi di disordine nonostante i 23 K della determinazione. Alla fine, per α-F_2 è stata proposta una struttura molto simile a quella di α-O_2 con una distanza intramolecolare F-F fissata a 144 pm. Dei due possibili gruppi spaziali compatibili con i dati raccolti (*C2/c* e *C2/m*) fu scelto il gruppo *C2/c*, successivamente confermato anche dai calcoli di Pauling che ha riportato una distanza F-F piuttosto lunga di 149 pm **[24]**.

Circa cinquant'anni dopo quella prima determinazione, la struttura delle due fasi cristalline di F_2 è stata rideterminata per la seconda volta mediante diffrazione di neutroni e pubblicata nel 2019 in un unico studio a cura del gruppo di Kraus **[25]**. Lo studio rappresenta un importante passo avanti (soprattutto nella determinazione della fase α-F_2) anche se non è stato possibile utilizzare cristalli singoli. I risultati hanno sostanzialmente confermato le assegnazioni precedenti (inclusi i forti problemi di disordine in β-F_2) ribadendo la differenza sostanziale della struttura di F_2 rispetto a quella ortorombica (*Cmca*) comune agli alogeni superiori. Lo studio ha confermato che la struttura della fase ad alta temperatura β-F_2 (determinata a 48 K) è iso-

tipica a quella di γ-O_2 e δ-N_2. L'estremo disordine degli atomi di fluoro e la bassa qualità delle riflessioni hanno portato gli autori a fissare le distanze F-F per i 3 diversi tipi di atomi di F presenti nella cella unitaria del modello di struttura utilizzato per la risoluzione. Sebbene le distanze F-F (di 140,3, 140, e 139,8 pm rispettivamente) devono essere considerate quindi con l'opportuna cautela, i loro valori sono assolutamente coerenti con quanto osservato nella fase a temperatura più bassa.
La struttura della fase monoclina α-F_2 (gruppo spaziale C2/*c*) determinata a 10 K presenta un ordine cubico compatto (ccp) con impaccamento esagonale delle molecole di F_2 negli strati (paralleli al piano cristallografico *ab*) e piegamento delle molecole di circa 17° rispetto alla normale al piano *ab*. Per questo motivo gli autori concludono che la struttura di α-F_2 non è isotipica con quella di α-O_2. La buona qualità dei dati ha permesso di affinare anisotropicamente la posizione degli atomi di fluoro, portando a definire una distanza F-F finale di 140,4 pm. Citando i risultati di calcoli teorici a livello di teoria CCSD(T) per la molecola di F_2 in fase gassosa estrapolata a 0 K (141,1 pm) **[26]** e quelli sperimentali ottenuti da spettri Raman a temperatura e pressione ambiente (141,8 pm) **[27]**, gli autori concludono affermando che la distanza F-F sembra essere abbastanza insensibile al suo stato fisico **[25]**. Questa conclusione potrebbe supportare l'interpretazione che le interazioni intermolecolari F-F presenti nel F_2 solido (e in particolare in α-F_2) siano particolarmente deboli (se non repulsive) se confrontate con le significative interazioni presenti negli alogeni più pesanti e attribuite al legame alogeno lungo le file a zig-zag della struttura *Cmca*. Questa è in effetti la conclusione a cui arrivano gli autori di un altro lavoro teorico **[28]** pubblicato proprio di seguito a quello di Kraus del 2019. Lo studio DFT (a livello PBE/3ζ) riporta valori calcolati di 141,3 pm per la distanza F-F per F_2 gassoso libero e di 141,6 pm per la fase α-F_2 calcolata nel gruppo spaziale C2/*c*.
Dunque, l'anomalia della struttura del fluoro nella serie X_2 (X = F, Cl, Br, I) confermerebbe che in tema di legame (sia intra che intermolecolare) il fluoro sia unico nel suo carattere. Infatti, per quanto riguarda l'interpretazione del valore molto basso dell'energia del legame F-F rispetto alle energie degli altri legami X-X (a cui corrisponde una distanza più lunga di quanto aspettato), l'idea di Pauling era che il valore più basso fosse dovuto alla particolare repulsione tra le coppie di elettroni di non legame sugli atomi di fluoro adiacenti. Quella che è diventata l'interpretazione più accettata e riportata in tutti i libri di testo più importanti **[7]**, è stata recentemente rivisitata mediante calcoli a livello DFT che hanno attribuito un ruolo molto importante alla cosiddetta repulsione di Pauli **[29, 30]**. Semplificando, secondo questi studi nel caso del fluoro l'attrazione elettrostatica tra i due atomi è minore di quella prevista perché il legame è lungo, e questo a causa dell'elevata repulsione di Pauli nella molecola (quella dovuta all'interazione di scambio prevista dal principio di esclusione di Pauli che si applica agli elettroni). In conclusione, la debolezza del legame F-F è dovuta a un classico effetto elettrostatico causato da uno quanto-meccanico.

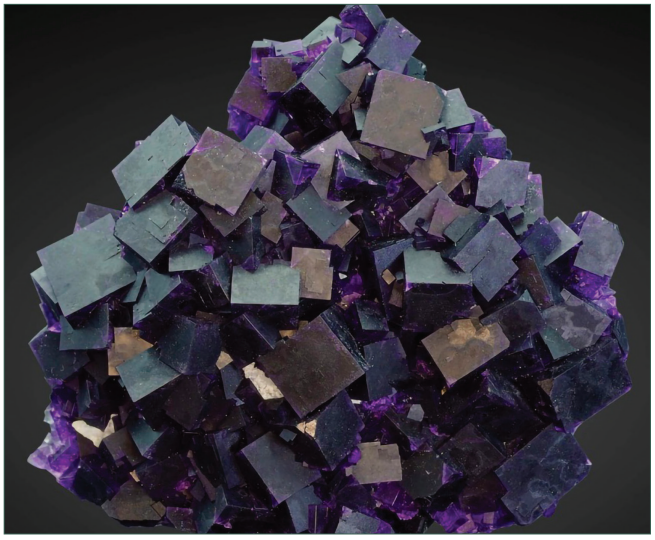


Fig. 3 - Cristalli di antozonite (fluorite fetida)

Fluorite fetida: una riserva di F_2 in natura

Il fluoro è un gas assente in natura nella sua forma elementare. O meglio, la sua presenza non era stata accertata fino a pochissimi anni fa **[31]**. Il merito di questo risultato va ancora una volta al gruppo di Kraus (lo stesso che ha rideterminato la struttura di F_2) che è riuscito a risolvere un mistero che ha accompagnato e si è intrecciato con la scoperta del fluoro molecolare.

Il fluoro in natura si trova soprattutto come fluoruro nei suoi composti fluorite, CaF_2, criolite, Na_3AlF_6, e fluoroapatite, $Ca_5(PO_4)_3F$. Il minerale più estratto continua ad essere di gran lunga la fluorite, una parte della quale trova impiego in ambito metallurgico per le sue eccellenti proprietà di agente fondente documentate già a partire dal Medioevo. Di fluorite ce ne sono di incolori e soprattutto colorate. Una di quest'ultime ha la particolare caratteristica di produrre un odore sgradevole, molto pungente ed estremamente caratteristico se frantumata. Per questa ragione, questa particolare fluorite di colore viola scuro o anche nero (Fig. 3), rinvenuta per la prima volta nel 1841 in una miniera dell'Alto Palatinato, a Wölsendorf, è nota come *fluorite fetida* (*stinkspat* in tedesco) o *antozonite*, denominazione comune (e non mineralogica) attribuitagli nel 1861 dal chimico tedesco Schönbein (scopritore dell'ozono) perché convinto che il caratteristico maleodore sprigionato dal minerale frantumato fosse quello di una sostanza antagonista dell'ozono, l'antiozono appunto **[32]**.

L'idea che la sostanza liberatasi dalla fluorite fetida fosse fluoro molecolare (e non una tra le tante altre ipotizzate inclusi ozono, acido ipocloroso, e cloro) era già stata suggerita da Moissan (e da altri ancora) che lo aveva riconosciuto "a naso", ma nessuna dimostrazione era finora apparsa convincente e, soprattutto, definitiva. Intanto non si capiva come il fluoro gassoso si fosse formato dentro il minerale, e perché si rinvenisse soltanto in quella fluorite di quella e di poche altre miniere nel mondo. Ma se per questa domanda una risposta accettabile era diventata disponibile nell'ipotesi (poi verificata sperimentalmente mediante irraggiamento di CaF_2 con fasci di elettroni **[33]**) di un'origine radiativa di F_2 gassoso (solo fluoriti contenenti apprezzabili quantità di uranio e torio, come quella di Wölsendorf, sono cosiddette antozoniti), per avere la prova definitiva alla domanda più importante (è fluoro *molecolare* ed è già presente *prima* di rompere i cristalli di antozonite?) si è dovuto aspettare fino al 2012 per la prova regina **[31]**. Nel 2016 è poi apparso il resoconto di una sorta di conferma "casalinga" a cura dei famosi coniugi Marshall **[34]**, "riscopritori di elementi" come si autodefiniscono, e tanto ammirati da Oliver Sacks.

Nel lavoro del gruppo di Kraus del 2012 sono stati utilizzati campioni di antozonite provenienti dalla miniera di Wölsendorf, la cui analisi ha fornito un contenuto di uranio (e dei suoi nuclidi figli) di circa $2{,}36 \times 10^{-5}$ grammi di U per grammo di campione **[31]**. Considerata l'età stimata del minerale (circa 200-300 milioni di anni), si è valutato che i nuclidi β-emettitori presenti (Th-234, Pa-234m, Pb-214, Bi-214, Pb-210, e Bi-210) sono ragionevolmente sufficienti per garantire un continuo ed esteso irraggiamento della fluorite, e quindi la formazione di F_2 gassoso poi rimasto occluso nella matrice cristallina del minerale.

Il primo test effettuato dal gruppo di studio è stato quello olfattivo, in cui l'odore pungente e caratteristico del gas F_2 prodotto per frantumazione del campione è stato analizzato per confronto con quello, altrettanto caratteristico, di O_3, Cl_2, HOF, HF, OF_2, e XeF_2. Ma poiché questo non poteva certo bastare, la prova analitica determinante è stata ottenuta sottoponendo un campione di antozonite a spettroscopia ^{19}F-NMR di stato solido con angolo magico di spinning (Magic Angle Spinning NMR, MAS-NMR). In questo caso i campioni analizzati erano integri e lo spettro ottenuto conteneva solo due segnali in un range osservato molto ampio compreso tra -1.100 e +20.000 ppm. Il segnale più intenso osservato a -109 ppm, con le caratteristiche *side-band* rotazionali, è assegnato al fluoruro di CaF_2, mentre il segnale molto più debole a 425 ppm è assegnato al fluoro molecolare, in accordo con il valore sperimentale misurato per F_2 liquido (422 ppm) e gassoso (419 ppm) **[35]**. L'assenza di bande rotazionali nel segnale a 425 ppm nonché il tempo di rilassamento T_1 di 27 ms (molto più veloce di quello del fluoruro pari a 64 s) puntano alla presenza di molecole di F_2 in libera rotazione come aspettato per una fase fluida. Misure quantitative ^{19}F NMR hanno infine permesso di stabilire esattamente la massima quantità di F_2 occluso nei campioni di antozonite (0,46±0,06 mg of F_2 per grammo di campione). Se questo sia sufficiente per dire che il fluoro è stato riscoperto in natura è probabilmente eccessivo. Di certo possiamo dire che questo risultato porta a conclusione in maniera superba una ricerca durata 200 anni.

Il fluoro continua, dunque, ad affascinare l'attuale generazione di chimici così come ha fatto con

tutte quelle precedenti. Al momento le novità sulla molecola sembrano essere esaurite ma un nuovo interesse e fermento si registra nel campo dei suoi isotopi radioattivi. Unico tra gli elementi del secondo periodo, il fluoro ha molti isotopi instabili ad alto numero di neutroni che sembrano alla portata dei fisici nucleari. La ricerca attuale sull'elemento si sta concentrando in particolare su F-28 **[36]** e ancora di più di su F-29 **[37]**, un nucleo con numero "magico" di neutroni (*N* = 20).

BIBLIOGRAFIA

[1] M.E. Weeks, *J. Chem. Educ.*, 1932, **9**, 1915.
[2] J.B. Mann *et al., J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 2780.
[3] J.C. Slater, *J. Chem. Phys.*, 1964, **41**, 3199.
[4] B. Cordero *et al., Dalton Trans*., 2008, **21**, 2832.
[5] M. Rahm *et al., Chem. Eur. J.*, 2016, **22**, 14625.
[6] K.P. Huber, G. Herzberg, Molecular spectra and molecular structure IV. Constants of diatomic molecules, Van Nostrand Reinhold, New York, 1979.
[7] F.A. Cotton, G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, 5ª Ed., Wiley, New York, 1988.
[8] J. Emsley, Nature's Building Blocks. An A-Z Guide to the Elements, Oxford University Press, Oxford, 2001.
[9] T.F. Mastropietro *et al., Dalton Trans.*, 2021, **50**, 5398.
[10] I. Bernardini *et al., Environ. Int.*, 2021, **152**, 106484, DOI: **https://doi.org/10.1016/j.envint.2021.106484**
[11] S. Caron, *Org. Process Res. Dev.*, 2020, **24**, 470.
[12] H. Ledford, *Nature*, 2020, **582**, 469.
[13] C.L. Chernick *et al., Science*, 1962, **138**, 136.
[14] M.A. Tius, *Tetrahedron*, 1995, **51**, 6605.
[15] H.R. Moissan, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.*, 1886, **75**, 1543; *ibid.*, 1886, **103**, 202.
[16] A. Tressaud, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45, 6792, DOI: **https://doi.org/10.1002/anie.200601600**
[17] K. Matsumoto *et al., Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, **60**, 7887.
[18] F.C. Mathers, P.T. Stroup, *Trans. Electrochem. Soc.*, 1934, **66**, 245.
[19] IPCC Fifth Assessment Report (AR5). Climate Change 2013: The Physical Science Basis, **https://www.ipcc.ch/report/ar5/wg1/**
[20] K.O. Christe, *Inorg. Chem.*, 1986, **25**, 3721.
[21] T.H. Jordan *et al., J. Chem. Phys.*, 1964, **41**, 760.
[22] T.H. Jordan *et al., Acta Crystallogr.*, 1964, **17**, 777.
[23] L. Meyer *et al., J. Chem. Phys.*, 1968, **49**, 1902.
[24] L. Pauling *et al., J. Solid State Chem.*, 1970, **2**, 225.
[25] S.I. Ivlev *et al., Chem. Eur. J.*, 2019, **25**, 3310.
[26] S. Riedel *et al., Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 7156.
[27] D. Andrychuk, *Can. J. Phys.*, 1951, **29**, 151.
[28] S. Mattsson *et al., Chem. Eur. J.*, 2019, **25**, 3318.
[29] L.E. Forslund, N. Kaltsoyannis, *New J. Chem.*, 2003, **27**, 1108.
[30] C. Esterhuysen, G. Frenking, *Theor. Chem. Acc.,* 2004, **111**, 381.
[31] J.S. auf der Gunne *et al., Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**, 7847.
[32] C.F. Schönbein, *J. Prakt. Chem.*, 1861, **83**, 86.
[33] R. Bennewitz *et al., Phys. Rev. B*, 1999, **59**, 8237.
[34] J.L. Marshall, V.R. Marshall, *The Hexagon*, fall 2016, 36.
[35] J.W. Nebgen *et al., J. Mol. Spectrosc.*, 1966, **20**, 72.
[36] A. Revel *et al., Phys. Rev. Lett.*, 2020, **124**, 152502.
[37] L. Fortunato *et al., Commun. Phys.*, 2020, **3**, 132, DOI: **https://doi.org/10.1038/s42005-020-00402-5**

Fluorine Renaissance

The last decade has seen a renewed interest for the fluorine element, an exceedingly reactive molecular gas, difficult to prepare and dangerous to handle. New advances range from a more accurate crystal structure to milder synthetic methods, to solid proofs of its existence in nature as a caged gas.